



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 54 977 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 D 53/00**  
B 01 D 53/22  
F 02 M 25/038

②① Aktenzeichen: 196 54 977.9  
②② Anmeldetag: 21. 11. 96  
②③ Offenlegungstag: 10. 6. 98

DE 196 54 977 A 1

⑦① Anmelder:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,  
DE

⑥② Teil aus: 196 48 219.4

⑦② Erfinder:

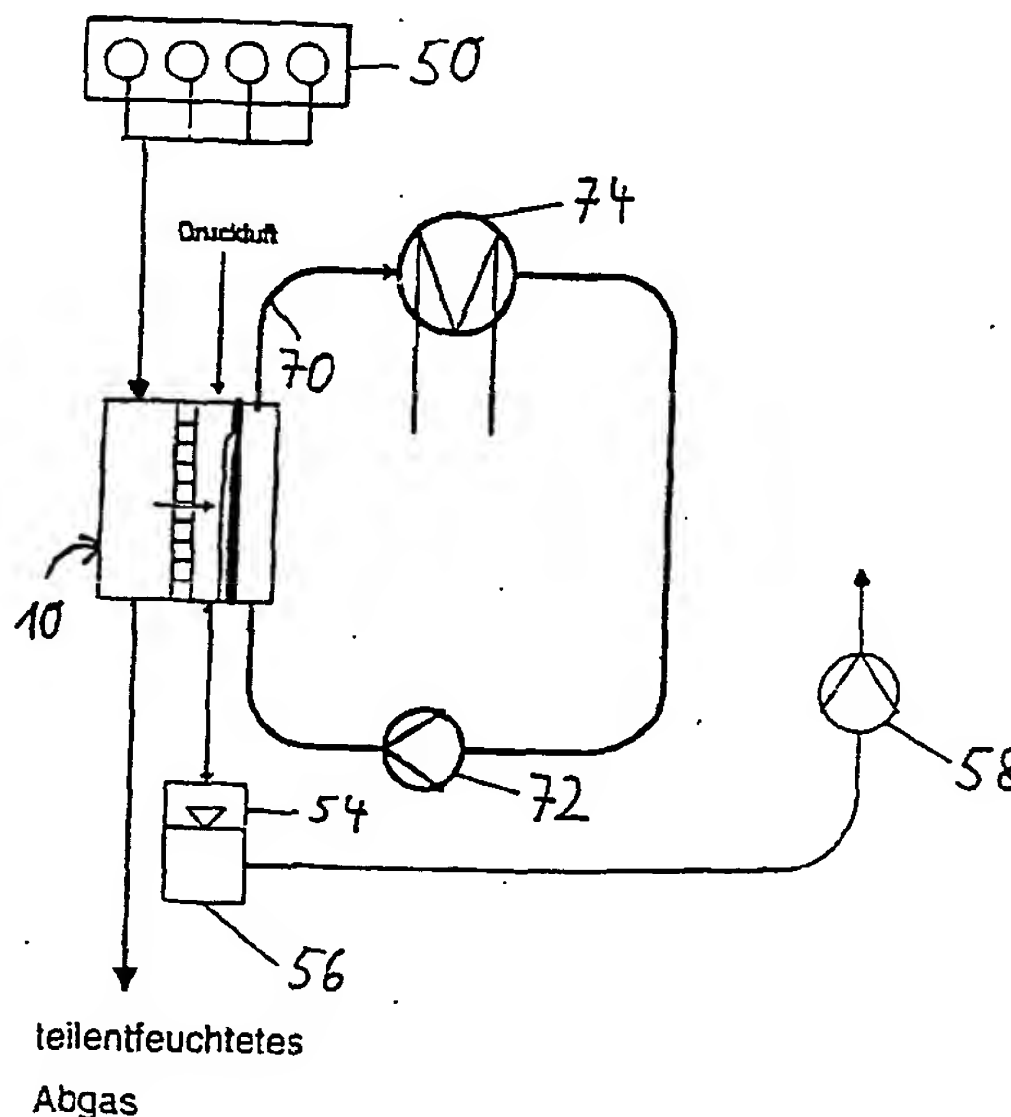
Hiereth, Hermann, Dr., 73732 Esslingen, DE;  
Wirbeleit, Friedrich, Dr., 73733 Esslingen, DE;  
Bergmann, Horst, Dipl.-Ing., 73733 Esslingen, DE;  
Jehle, Walter, Dipl.-Ing., 88263 Horgenzell, DE;  
Staneff, Theodor, Dipl.-Ing., 88697 Bermatingen,  
DE; Steinwandel, Jürgen, Dr., 88690  
Uhltingen-Mühlhofen, DE; Wagner, Burkhard,  
Dipl.-Ing., 88094 Oberteuringen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden und Schwarzrauch in Abgasen von Dieselmotoren sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden und Schwarzrauch in Abgasen von Dieselmotoren durch Einspritzung von Wasser in den Brennraum des Dieselmotors (50), wobei das einzuspritzende Wasser aus dem Abgas des Dieselmotors (50) gewonnen wird. Erfindungsgemäß wird mittels einer porösen Membran (5) Wasserdampf aus dem Abgasstrom in einen von der Membran (5) sowie einer Kühlfläche (7) begrenzten Gasraum (4) abgetrennt. Der Wasserdampf wird in dem Gasraum (4) kondensiert.



DE 196 54 977 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden und Schwarzrauch in Abgasen von Dieselmotoren durch Einspritzung von Wasser in den Brennraum des Dieselmotors nach dem Oberbegriff des Anspruch 1 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Es ist bekannt, daß die Einspritzung von Wasser in den Brennraum von Dieselmotoren eine wirkungsvolle Maßnahme zur Reduktion von Stickoxiden und des Schwarzrauchs sein kann.

Wenngleich die bestimmenden Prozesse, die letztlich zu einer Reduktion der Schadstoffe mittels dieser Maßnahme führen, noch keineswegs im Detail bekannt sind, so scheint die Stickoxidreduktion (im wesentlichen NO) daraus zu resultieren, daß die zur Verdampfung des injizierten Wassers erforderliche Enthalpie der Verbrennung entzogen wird, wodurch die Verbrennungstemperaturen entsprechend reduziert werden. Damit werden sowohl aus thermodynamischen und insbesondere aus reaktionskinetischen Gründen weniger Stickoxide produziert.

Weit weniger eindeutig ist die Wirkung des eingesetzten Wassers in Bezug auf die beobachtete Minderung des Schwarzrauchs. Folgende Möglichkeiten kommen in Betracht:

- i) Primär durch Pyrolyse der langkettigen Kohlenwasserstoffe in lokal überfetteten Verbrennungsbereichen gebildete Kohlenstoffpartikel (Größenbereich 1 nm) werden durch Wasserdampf bei hohen Temperaturen gemäß folgenden Reaktionen abgebaut:



- ii) kleinere, durch thermische Vorrückung aus langkettigen Kohlenwasserstoffen enthaltene Kohlenwasserstoffeinheiten (z. B. das als Rußprecursor postulierte Acetylen  $C_2H_2$  oder andere) gehen mit Wasserdampf bei hohen Temperaturen unter Vermeidung einer kondensierten Phase folgende Reaktion ein:



- iii) Wasserdampf wird bei hohen Temperaturen teilweise radikalisch gespalten (in Wasserstoffatome und Hydroxylradikale), die Hydroxylradikale (OH) oxidieren entweder primär gebildete Rußpartikel oder bereits vorhandene Ruß-Precursoren.

Aufgrund thermodynamischer Gegebenheiten sind die Prozesse i), ii) gegenüber iii) bevorzugt. Die Reaktionsgleichgewichte der Reformierungsreaktionen (1), (2) liegen bereits ab ca. 1000 K quantitativ auf der Produktseite. Demgegenüber erreicht die Gleichgewichtskonzentration an OH-Radikalen erst ab 2500 K Werte, die einen signifikanten oxidativen Abbau von Ruß erwarten lassen.

Wie bereits festgestellt, ist mit der Einspritzung von Wasser in den Brennraum infolge der aufzubringenden Verdampfungsenthalpie sowie darüberhinaus der Aufheizung des Wasserdampfes auf Gleichgewichtstemperatur eine Reduktion der mittleren Brennraumtemperatur verbunden. Da sich zudem durch das zusätzlich eingebrachte Wasser der Polytropenexponent (Verhältnis der spezifischen Wärmen) in einer für die effektive Nutzarbeit durch die Expansion ungünstigen Weise ändert, resultieren Wirkungsgradverluste.

Die Reduktion der Schadstoffe ist daher prinzipiell mit einer Erhöhung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs verbunden. Dazu tragen auch, allerdings in einem geringeren Um-

fang die endothermen Reformierungsreaktionen (1), (2) sowie der unter iii) beschriebene, gleichfalls endotherme Prozeß bei. Somit muß die eingespritzte Wassermenge in Richtung noch tolerierbarer Wirkungsgradeinbußen limitiert werden.

Aus entsprechend durchgeführten Motorversuchen geht hervor, daß ein Wert von ca. 30 Massenprozent an eingespritztem Wasser bezogen auf die eingespritzte Kohlenwasserstoffmenge nicht überschritten werden sollte.

Die einfachste Art, das Wasser für die Zumischung/Einspritzung in einem Fahrzeug bereitzustellen ist die Mitführung eines Wassertanks. Damit ist jedoch ein zusätzlicher Raumbedarf im Fahrzeug sowie zusätzlich mitgeführtes Gewicht verbunden. Auch im Hinblick auf die Logistik an Tankstellen erweist sich diese Ausführung als nachteilig.

Eine andere Quelle für die Wasserbereitstellung bietet das Abgas. Auf dem Gebiet der  $H_2$ -Verbrennungsmotoren (DE 31 02 088) ist es bereits bekannt, das bei bestimmten Betriebsbedingungen für den Motor benötigte Wasser on board aus den Motorabgasen durch Kondensation zu gewinnen. Das Abgas eines Dieselmotors enthält wie jedes Abgas eines Verbrennungsprozesses Wasserdampf als Verbrennungsprodukt. Die Wasserdampfkonzentration schwankt dabei je nach Betriebsweise im Bereich Leerlauf und Vollast zwischen 3 und 11 Vol.-%. Abschätzungen ergaben, daß ungefähr ein Drittel des im Abgas vorhandenen Wassers für eine Rückführung zur Einspritzung in den Motor ausreichen würden.

Die Abgastemperaturen können Werte bis zu 700°C unmittelbar am Abgaskrümmer erreichen. Der Taupunkt des Abgases liegt dagegen in einem Temperaturbereich von 40–60°C, so daß bei einem typischen Nutzfahrzeug-Dieselmotor eine Wasserrückgewinnung über Oberflächenkühlung (Kondensation) mit einer hohen erforderlichen Kühlleistung von ca. 50–60 kW verbunden ist.

Das Wasser adsorptiv aus dem Abgasstrom abzutrennen, scheidet aufgrund des erforderlichen Adsorbervolumens und der hohen Regenerationstemperaturen aus.

Eine weitere Möglichkeit zur Wassergewinnung aus dem Abgas von Verbrennungsmotoren ist aus der US 4,725,359 bekannt. Die Wasserabtrennung aus dem Abgasstrom erfolgt unter Einsatz einer dichten Lösungs/Diffusionsmembran. Zur Aufrechterhaltung der notwendigen Wasserpartialdruckdifferenz ist permeatseitig eine Vakuumpumpe angeschlossen. Die Kondensation des mit der Pumpe abgesaugten Wasserdampfes erfolgt in einem separaten Kondensator vor oder hinter der Vakuumpumpe. Durch den Einsatz einer hydrophilen, dichten Membran wird ein trinkfähiges Wasser hoher Reinheit erhalten. Nachteilig an dem Verfahren ist jedoch die geringe Trennleistung, sowie die mit dem Einsatz der Vakuumpumpe verbundene aufwendige Konstruktion der Vorrichtung.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden und Schwarzrauch in Abgasen von Dieselmotoren durch Einspritzung von Wasser in den Brennraum des Dieselmotors hinsichtlich der Wasserbereitstellung so zu verbessern, daß die mit dem aus der US 4,725,359 bekannten Verfahren zur Wasserabtrennung aus Verbrennungsabgasen verbundenen Nachteile vermieden werden.

Diese Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Eine vorteilhafte Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind Gegenstände weiterer Ansprüche.

Gemäß der Erfindung wird zur Abtrennung des Wasserdampfes aus den Verbrennungsabgasen eine poröse Membran eingesetzt. Der Wasserdampf tritt durch die Membran sowie einen sich an die Membran anschließenden Gasraum hin-

durch und wird an einer Kühlfläche kondensiert. Die treibende Kraft für den Transport des Wasserdampfes durch die Membran ist wie bei der US 4,725,359 die Wasser-Partialdruckdifferenz auf den beiden Seiten der Membran. Der permeatseitige Wasserpartialdruck ist jedoch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im wesentlichen gleich dem  $H_2O$ -Dampfdruck über dem Kondensatfilm. Ein Abpumpen zur Verringerung des permeatseitigen Wasserpartialdrucks ist deshalb nicht notwendig.

Es findet vorzugsweise ein konvektiver Transport des Wasserdampfes durch die poröse Membran an den Kondensatfilm statt. Wasser sowie die sonstigen kondensierbaren Bestandteile des Abgases treten durch die Membran hindurch, die nicht kondensierbaren Bestandteile bleiben im wesentlichen in der Abgasströmung aufgrund des konvektiven Transports erfolgt eine schnellere Trennung des Wasserdampf als durch eine dichte Membran, die einen bedeutend höheren Transportwiderstand darstellt.

Mit der Erfindung kann eine hohe  $H_2O$ -Trennleistung erreicht werden, so daß sie besonders vorteilhaft für Nutzfahrzeuge eingesetzt werden kann.

Als Membranmaterialien können vor allem solche mit geringer Wärmeleitung verwendet werden. Vorteilhaft wird eine keramische Membran oder eine Polymermembran oder eine metall-keramische Compositmembran eingesetzt. Beispiele hierfür sind Teflon, oxidkeramische Materialien wie z. B.  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  sowie mit  $ZrO_2$  gefüllte Metallstrukturen.

Besonders vorteilhaft werden makroporöse Membranen verwendet, bevorzugt mit einer Porenweite im Bereich von 100 nm bis 10 000 nm, und insbesondere im Bereich von 100 nm und 1000 nm.

Die Erfindung wird anhand von Fig. näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 die Prinzipskizze eines Membranmoduls zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren;

Fig. 2 das Prozeßschema zur Reduktion von Stickoxiden und Schwarzrauch in Abgasen von Dieselmotoren durch Einspritzung von Wasser, wobei das Wasser erfindungsgemäß aus dem Abgasstrom abgetrennt wird;

Fig. 3 die konkrete Ausführung eines Membranmoduls.

Fig. 2 zeigt das Prozeßschema zur Reduktion von Stickoxiden und Schwarzrauch in Abgasen von Dieselmotoren durch Einspritzung von Wasser, wobei das Wasser erfindungsgemäß aus dem Abgasstrom eines Dieselmotors 50 abgetrennt wird. Kern dieser Anordnung ist das Membranmodul 10, in dem die Wasserabtrennung erfolgt. Dieses ist in vergrößertem Maßstab in Fig. 1 dargestellt ist. Es weist folgende räumliche Unterteilung auf:

- Abgasraum 2, der von einer porösen Membran 5 begrenzt wird;
- Gasraum 4, der auf einer Seite von der porösen Membran 5 und auf der anderen Seite von einer Wärmetauscherplatte 7 begrenzt wird; Membran 5 und Wärmetauscherplatte 7 verlaufen in der gezeigten beispielhaften Ausführung im wesentlichen parallel zueinander;
- Kühlmittelraum 6, der auf einer Seite von der Wärmetauscherplatte 7 begrenzt wird.

Das Abgas des Dieselmotors 50 wird in den Abgasraum 2 des Membranmoduls 10 geleitet. Der Wasserdampf im Abgasstrom wird durch die poröse Membran 5 in den Gasraum 4 abgetrennt. Der Gasraum 4 schließt sich unmittelbar an die dem Abgas abgewandten Membranseite an. Er wird von einer gekühlten Wärmetauscherplatte 7 begrenzt, die mit einem Kühlmittel (vorzugsweise glykohlhaltige Sole), das sich im Kühlmittelraum 6 befindet, im Wärmekontakt steht. An

der gekühlten Platte 7 kondensiert der durch die Poren der Membran 5 und den Gasraum 4 diffundierte Wasserdampf (Kondensatfilm 9) und wird in einem Kondensatabscheider 54 mit angeschlossenem Pufferspeicher 56 gesammelt. Das Wasser kann daraus, z. B. über eine Dosierpumpe 58, direkt zur Einspritzung in den Dieselmotor 50 entnommen werden.

Die treibende Kraft für den Transport des Wasserdampfes durch die Membran 5 hindurch wird durch die Partialdruckdifferenz zwischen dem Abgasstrom im Abgasraum 2 und dem Kondensatfilm 9 an der gekühlten Platte 7 erzeugt.

Das Kühlmittel, mit dem die bei der Kondensation freiwerdende Wärme, des Wassers (ca. 0,7 kW/kg Wasser) konvektiv aus dem Membranmodul 10 abgeführt wird, wird über eine Leitung 70 und mit Hilfe einer Umwälzpumpe 72 in einem Kreislauf geführt. Die Temperatur des Kühlmittels muß so eingestellt werden, daß der erforderliche Taupunkt des Abgasstromes erreicht wird. Im Kreislauf des Kühlmittels befindet sich eine Kühlvorrichtung 74 zur Abfuhr des vom Kühlmittel aufgenommenen Wärme.

Neben den angegebenen Begrenzungen durch Membran 5 und Wärmetauscherplatte 7 kann der Gasraum 4 im übrigen zur Umgebung hin offen sein, so daß das Innere des Gasraums auf Umgebungsdruckniveau liegt.

Membran 5 und Gasraum 4 zusammen bilden einen Spalt zwischen heißem Abgas und dem kondensierten Wasserfilm 9, der eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist (z. B. Teflon als Membranmaterial  $\lambda = 0,23$  W/mK im Vergleich zu Aluminium mit  $\lambda = 200$  W/mK bei Entfeuchtung mit einem Oberflächenkühler). Dadurch muß bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung nicht der gesamte Abgasstrom unter den entsprechenden Taupunkt gekühlt werden. Aufgrund der um den Faktor 1000 höheren Wärmeleitfähigkeit wird in erster Linie die Kondensationswärme über die Wärmetauscherplatte an das Kühlmittel abgegeben. Im Idealfall ist nur eine der Kondensationswärme entsprechende Kühlleistung für das Kühlmittel erforderlich, was zu einer signifikanten Energieeinsparung für die Kühlung führt.

Im Hinblick auf eine ausreichende thermische Isolation zwischen Abgas und kondensiertem Wasserfilm 9 wird der Abstand zwischen Membran 5 und Wärmetauscherplatte 7 bevorzugt im Bereich von ca. 2 bis 10 mm gewählt.

Ablagerungen von Rußpartikeln auf der Abgasseite der Membran können periodisch durch Rückspülung mit Druckluft aus dem bordeigenen Druckluftsystem abgelöst und mit dem Abgasstrom ausgetragen werden.

Fig. 3 zeigt die konkrete Ausführung eines Membranmoduls. Dabei sind mehrere einzelne Membranmodule 10 nach Fig. 1 zu einem Stapel integriert. Benachbarte Membranmodule 10, 10' sind hier vorteilhaft derart zueinander angeordnet, daß der Abgasraum 2 auf zwei Seiten von der porösen Membran 5 begrenzt wird. An die Membranen 5 schließen sich jeweils die Gasräume 4 mit den Wärmetauscherplatten 7 als Begrenzung an. Die Wärmetauscherplatten 7 stehen im Wärmekontakt mit dem flüssigen Kühlmittel, das sich in den Kühlmittelräumen 6 befindet. Mit Pfeilen 30, 32 ist die Zuleitung und Ableitung des Kühlmittels angedeutet. Pfeil 34 weist auf die Abführung des Kondensats 9 hin. In den einzelnen Räumen sind Abstandshalter 40 vorhanden. Der gesamte Stapel ist von einer Hülle 42 umgeben. Die Vorrichtung weist insgesamt einen plattenförmigen Aufbau auf.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden und Schwarzrauch in Abgasen von Dieselmotoren durch Einspritzung von Wasser in den Brennraum des Dieselmotors (50), dadurch gekennzeichnet, daß das einzuspritzende Wasser aus dem Abgas des Dieselmotors

- (50) gewonnen wird, wobei durch eine poröse Membran (5) Wasserdampf aus dem Abgasstrom in einen von der Membran (5) sowie einer Kühlfläche (7) begrenzten Gasraum (4) abgetrennt wird, und der Wasserdampf in dem Gasraum (4) kondensiert wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kühlmittel, welches mit der Kühlfläche (7) im Wärmekontakt steht, in einem Kreislauf führt.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine poröse Membran (5), mittels der Wasserdampf aus dem Abgasstrom abgetrennt wird, einen Gasraum (4), der von der porösen Membran (5) und von einer Kühlfläche (7) begrenzt ist, an der die Kondensation erfolgen kann, sowie einem Kühlmittel, das mit der Kühlfläche (7) im Wärmekontakt steht. 10 15
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Porenweite der porösen Membran (5) 100 nm bis 10 000 nm, bevorzugt 100 bis 1000 nm beträgt. 20
5. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Membran (5) eine keramische Membran oder eine Polymermembran oder eine metall-keramische Compositmembran ist. 25
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Membran (5) und Kühlfläche (7) im wesentlichen parallel zueinander im Abstand von 2 bis 10 mm verlaufen.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach Art eines Plattenmoduls aufgebaut ist. 30

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1

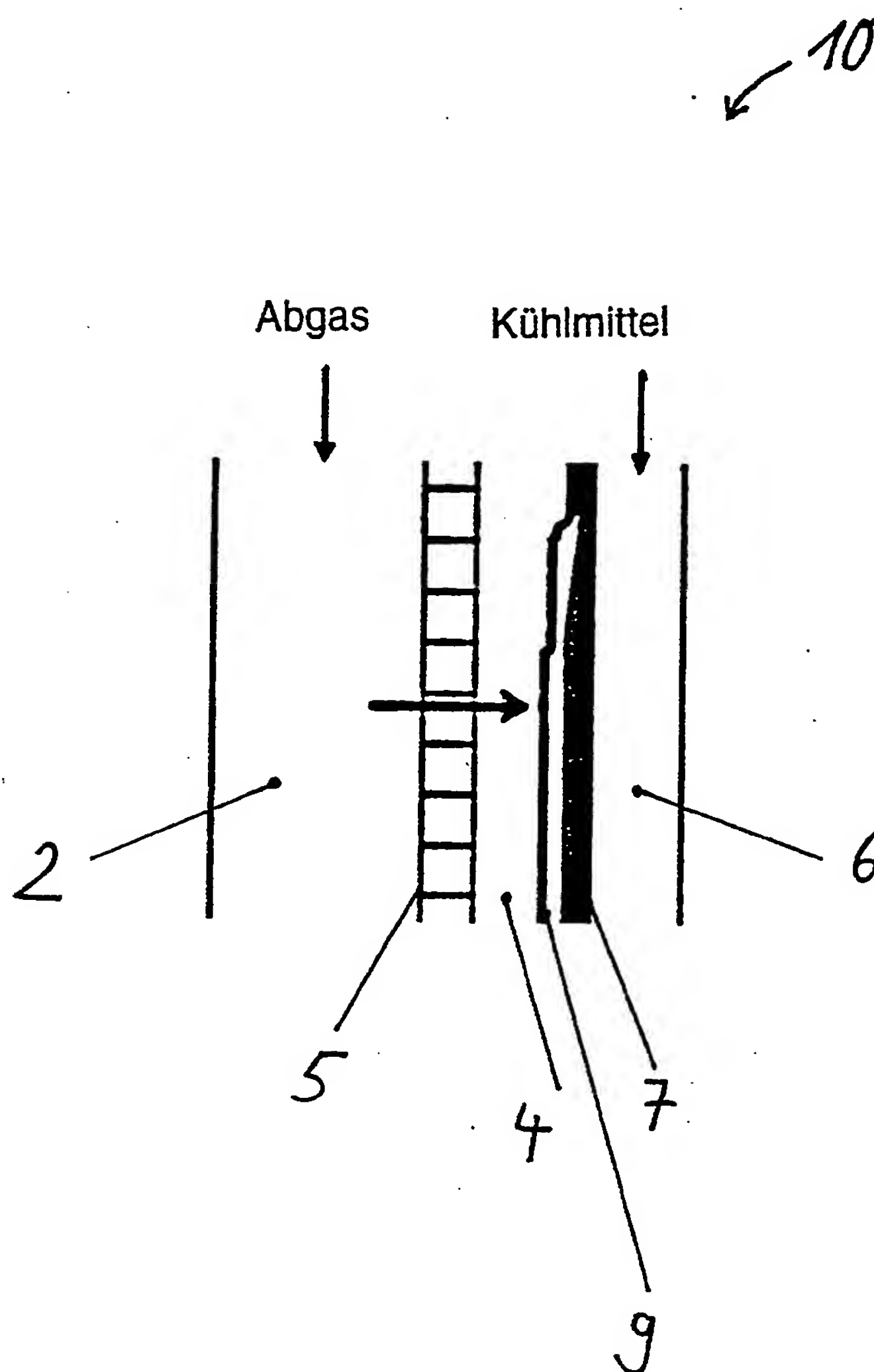




Fig. 2

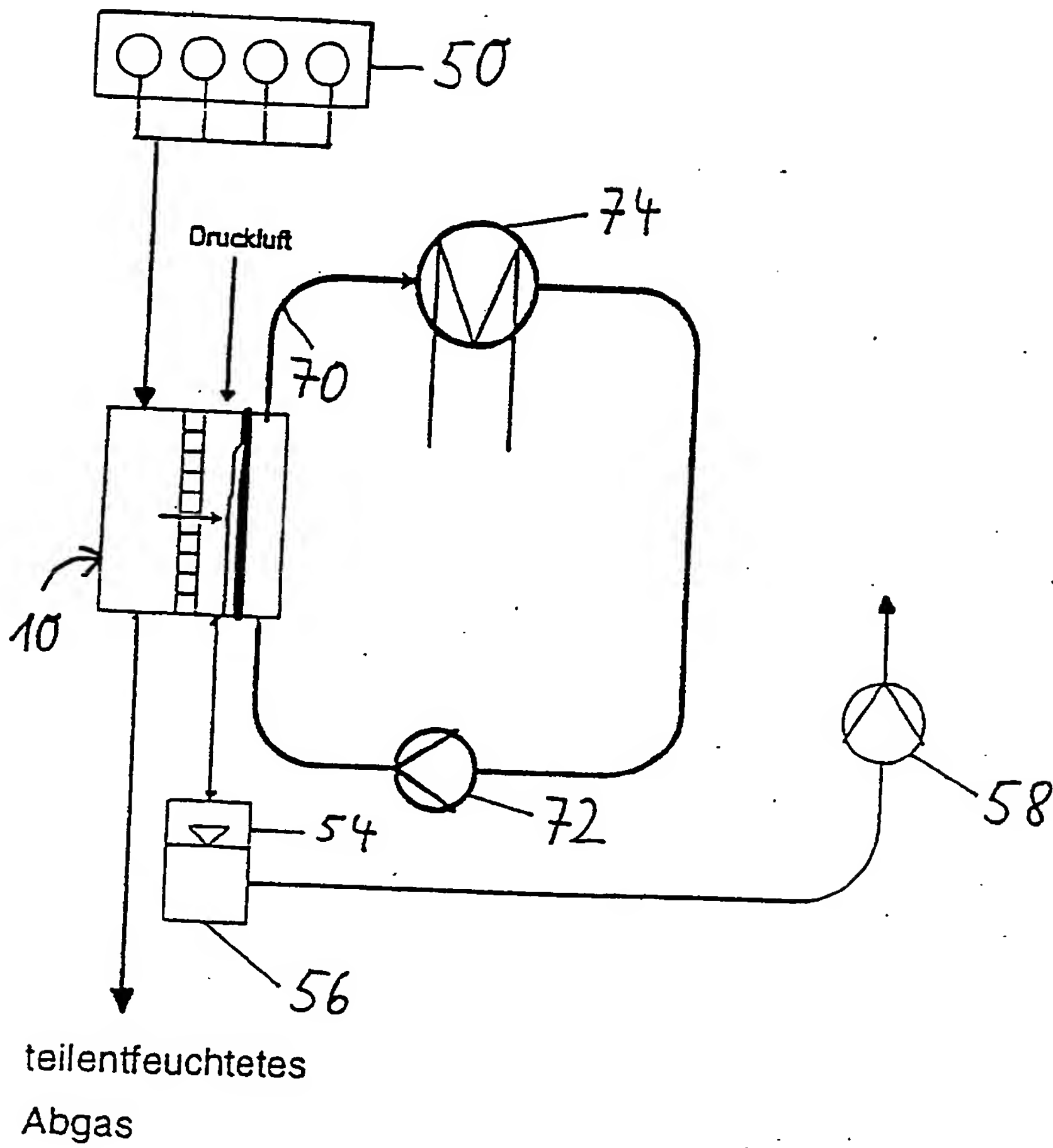


Fig. 3

